

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-181136  
(43)Date of publication of application : 30.06.2000

---

(51)Int.Cl. G03G 9/087  
G03G 9/097  
G03G 9/113

---

(21)Application number : 10-362515 (71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC  
(22)Date of filing : 21.12.1998 (72)Inventor : NAKAMURA MASANOBU  
FURUKAWARA TOSHIRO  
KARIBAYASHI HIDEKI  
SHIMANE YOSHINORI  
SUGAWARA RYOZO

---

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrostatic charge image developer having excellent fixing property and offset resistance in a heat roll fixing method, showing stable electrification behavior even for continuous printing, and having excellent durability with which good high-quality images can be obtd.

SOLUTION: This developer contains as a binder resin, a polyester resin prepared by further polymerizing a polyester resin containing monovalent epoxy compds. and unsatd. dibasic acids as source monomers by heating or in the presence of a polymn. initiator. The developer has excellent offset resistance in a high temp. region as well as durability against friction with a carrier in a developing device, and therefore, high quality images of high density can be continuously printed without producing spent carrier.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.12.2005  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]  
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-181136

(P2000-181136A)

(43)公開日 平成12年6月30日 (2000.6.30)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

G 0 3 G 9/087  
9/097  
9/113

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08

マークコード(参考)

3 3 1 2 H 0 0 5

3 2 1

3 5 1

3 8 4

9/10

3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 4 O.L. (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平10-362515

(22)出願日

平成10年12月21日 (1998.12.21)

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 中村 正延

埼玉県蕨市中央1-17-30 ルネ蕨1-709

(72)発明者 古川原 俊郎

埼玉県岩槻市岩槻5085-1

(72)発明者 鷹林 秀樹

埼玉県上尾市本町3-5-11

(74)代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 静電荷像現像剤

(57)【要約】

【課題】 ヒートロール定着方式での定着性及び耐オフセット性に優れ、かつ、連続印刷においても安定な帶電挙動を示し、良好な高画質画像が得られる耐久性に優れた静電荷像現像剤を提供する。

【解決手段】 前記バインダー樹脂として、1価のエポキシ化合物と不飽和2塩基酸とを原料モノマーとして含むポリエステル樹脂を加熱又は重合開始剤の存在下で更に重合せしめてなるポリエステル樹脂を含むことを特徴とする静電荷像現像剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも、バインダー樹脂と着色剤と帶電制御剤とを含有してなる着色樹脂粒子及び磁性キャリアからなる静電荷像現像剤であって、前記バインダー樹脂として、1価のエポキシ化合物と不飽和2塩基酸とを原料として含むポリエステル樹脂を加熱又は重合開始剤の存在下で更に重合せしめてなるポリエステル樹脂を含むことを特徴とする静電荷像現像剤。

【請求項2】前記ポリエステル樹脂のガラス転移温度が55°C~85°Cで、かつ軟化点が90°C~180°Cであることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像剤。

【請求項3】帶電制御剤が、正帶電制御剤である請求項1、または2記載の静電荷像現像剤。

【請求項4】磁性キャリアが、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、(メタ)アクリル樹脂から選ばれる1種以上の樹脂で被覆された樹脂被覆磁性キャリアである請求項1、2または3記載の静電荷像現像剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法、あるいは静電印刷法に用いる静電荷像現像剤に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】電子写真法としては、米国特許第2,97,691号、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報などに各種の方法が記載されているが、通常は、光導電性感光体等の静電潜像担持体上に帶電、露光により静電潜像を形成し、次いでこの静電潜像を、バインダー樹脂中に着色剤を含有するトナー組成物によって現像し、得られたトナー像を転写紙などの支持体に転写、定着して可視画像を形成する方法が一般的である。

【0003】また、電子写真法における現像方法としては多くの方法が知られているが、大別すると、鉄粉、フェライト、ニッケル、ガラス等の微粒子(20~500μm)からなるキャリアとトナーとの混合物を現像剤として用いる二成分現像法と、トナーのみからなる現像剤を用いる一成分現像法がある。

【0004】二成分現像法の代表例としては、米国特許第2,618,552号記載のカスケード法、及び米国特許2,874,063号記載の磁気ブラシ法がある。これらの方法はキャリアが現像剤の攪拌、搬送、帶電などの機能を分担しておりキャリアとトナーの機能分離が明確になっている。そのためトナーの帶電制御や現像剤層の形成が比較的容易で、高速化にも対応可能なことから現在広く用いられている。

【0005】ところで、近年における情報化社会の発展に伴い、電子写真、静電記録、静電印刷の各分野においても印刷画像の高品質化、記録の高速化、高密度化、長期保存安定性等の要求が高まり、静電潜像を非印刷媒体

上に記録するトナーの特性改善に寄せられる期待は多大なものとなっている。特に、高速印刷に適した二成分現像剤におけるトナーにおいては、キャリアとの摩擦に耐える強度、ヒートロール定着方式における広い温度領域での安定した定着挙動等が重要な特性であり、これらの特性はトナー組成物に用いられるバインダー樹脂の特性に負うところが非常に大きい。

【0006】これまでトナー用のバインダー樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリブチラール樹脂、キシレン樹脂、クマロンインデン樹脂等が研究使用され、これらの樹脂の設計においては、用途に応じて種々の提案が為されている。

【0007】一般的には、バインダー樹脂に求められる特性としては、帶電、定着特性等、種々の特性があるが、特に、ヒートロール定着用途のトナーに用いられるバインダー樹脂には、転写紙への定着性能と耐オフセット性能の向上が要求されている。ヒートロール定着では、転写紙上に静電的に付着したトナー粒子は、加圧、加熱された熱ロール間を通過することにより溶融して転写紙に定着する。ところが、その際にロールの表面温度が低すぎると、トナー粒子層全体が充分に加熱されず、加熱ロールに接触した面のみが軟化して加熱ロールに付着する。転写紙側のトナーは軟化していないため付着力が生じず、結局、転写紙上のトナー層は転写紙に定着することなく、ほとんどが定着ロール側に移行する。これをコールドオフセットと呼んでいる。

【0008】逆に、ロール表面の温度が高すぎると、溶融したトナーの粘度が低下する。それに伴い、溶融したトナー層の内部凝集力も急激に低下して加熱ロールへの付着力を下回る。その結果、溶融したトナー層は破断して転写紙、及び定着ロール双方に移行する。これをホットオフセットと呼び加熱ロールの汚染の原因となっている。ヒートロールに付着したトナーは転写紙に再転写して非画像部を汚し、印刷品質の低下をもたらす。

【0009】耐オフセット性能とは、トナーがある温度においてコールドオフセット、あるいはホットオフセットを生じない能力を有することを意味し、トナー用のバインダー樹脂には広い温度領域で耐オフセット性能を有し、なおかつ優れた定着特性を有することが求められている。

【0010】以上の目的を達成するため数多くの設計例が提唱されており、中でも加熱溶融時の粘弾性を維持する目的で、あるいは温度変動に対する粘度変化を抑える目的で、分子量分布の拡大、架橋構造の付与、ゴム弾性材料の適用等の手段が施された技術が検討されてきた。これまでの研究でポリエステル樹脂がヒートロール定着用樹脂として用い得ることは広く知られている。

【0011】たとえば、特公昭52-25420号、同

53-17496号、同55-49305号、特開昭55-38524号、同57-37353号、同58-11952号等の各公報がある。

【0012】しかしながら、従来提案されているこれらの発明では、現在求められている広い温度領域での耐オフセット性能、定着性能を十分に満足し、さらには高速印刷における現像装置内でのシェアに耐えるポリエスチル樹脂は得られていない。

【0013】また、定着時におけるヒートロールからの剥離性を付与し、オフセットの発生を防止するためにトナー中に離型剤を含有させる技術も並行して研究されてきた。使用される離型剤としてはモンタンワックス、カルナバワックス、キャンデリラワックス、ライスワックス等の天然ワックス、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス等の合成ワックスが公知である。これらのワックスが離型効果を発揮するためにはポリエステル樹脂中に微細、かつ均一に分散することが必要である。

【0014】しかしながら、ワックスは一般にポリエステル樹脂との相溶性が悪く、通常の混練条件ではポリエステル樹脂中に大きなドメインとして存在することになる。このような状態で粉碎を行うと表面にワックスが大きく露出した状態のトナー粒子が発生し、また、トナー粒子中に遊離状態のワックス粒子が発生することになる。このようなトナーを用いた二成分現像剤をマシンの現像装置内で攪拌すると、ワックスがキャリアの表面に付着して帯電性能の劣化したスペントキャリアが発生し、現像剤の寿命は大変短いものとなる。これまで種々検討されているが未だかつてワックスの分散性に優れたポリエステル樹脂は見出されていない。

[0015]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、定着性及び耐オフセット性に優れ、かつ、連続印刷した際も安定な帶電挙動を示し、良好な高画質画像が得られる耐久性に優れた静電荷像現像剤を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に到達した。

【0017】即ち、本発明は上記課題を解決するため  
に、少なくとも、バインダー樹脂と着色剤と帶電制御剤  
とを含有してなる着色樹脂粒子及び磁性キャリアからなる  
静電荷像現像剤であって、前記バインダー樹脂とし  
て、1価のエポキシ化合物と不飽和2塩基酸とを原料と  
して含むポリエステル樹脂を加熱又は重合開始剤の存在  
下で更に重合せしめてなるポリエステル樹脂を含むこと  
を特徴とする静電荷像現像剤を提供するものである。

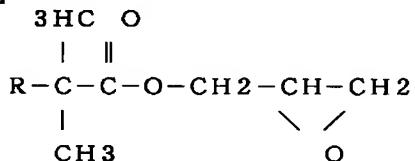
【0018】本発明では、まず、少なくとも、バインダ一樹脂と着色剤と帶電制御剤とを含有してなる着色樹脂粒子を用いる。

【0019】本発明に用いられるモノエポキシ化合物は、例えばフェニルグリシジルエーテル、アルキルフェニルグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエステル、アルキルフェノールアルキレンオキサイド付加物のグリシジルエーテル、 $\alpha$ -オレフィンオキサイド、モノエポキシ脂肪酸アルキルエステル等が挙げられる。

【0020】アルキルフェニルグリシジルエーテルとしては、例えばクレジルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、ノニルグリシジルエーテル等が挙げられる。アキルグリシジルエーテルとしては、例えばブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテルである。アルキルグリシジルエステルとしては、次の化学構造式のものが挙げられる。

[0021]

### 【化 1】



【0022】(但し、Rはアルキル基で炭素数1~25)

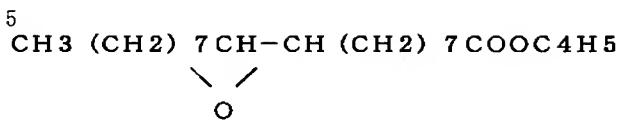
【0023】アルキルフェノールアルキレンオキサイド付加物のグリシジルエーテルとしては、例えばブチルフェノール等の低級アルキルフェノールにエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドの付加物のグリシジルエーテルであり、エチレングリコールモノフェニルエーテルのグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールモノフェニルエーテルのグリシジルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテルのグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールモノフェニルエーテルのグリシジルエーテル、エチレングリコールモノ( p-t-ブチル) フェニルエーテルのグリシジルエーテル、エチレングリコールモノノニルフェニルエーテルのグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0024】 $\alpha$ -オレフィンオキサイドとしては、例えばアルファオレフィンオキサイド-168（アデカーガス化学（株）製品）、アルファオレフィンオキサイド-124（アデカーガス化学（株）製品）等のオレフィン類をオキシ化した化合物があげられる。

【0025】モノエポキシ脂肪酸アルキルエステルとしては、不飽和脂肪酸のアルコールエステルの不飽和基をエポキシ化した化合物で、例えば以下の式で表されるエポキシ化オレイン酸ブチルエステルや、エポキシ化オレイン酸オクチルエステル等が挙げられる。

【0026】

【化2】



【0027】これらの中でも炭素数6以上のアリール基、アルキル基、またはアルケニル基を含む1価のエポキシ化合物を用いることが好ましい。炭素数6以上の置換基を持つエポキシ化合物を用いることにより耐オフセット性能が向上し、スペントキャリアを発生することなく現像剤の長寿命化が図れる。詳しいメカニズムは不明であるが炭素数6以上の置換基を有するエポキシ化合物を用いることにより樹脂中にワックスが均一に微分散することが原因であると考えられる。

【0028】本発明では必要に応じ2価以上のエポキシ化合物を併用して用いることが出来る。2価以上のエポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、N,N-ジグリシジルアニリン、テトラキス1,1,2,2(p-ヒドロキシフェニル)エタンテトラグリシジルエーテル、エポキシ基を有するビニル化合物の重合体、あるいは共重合体、エポキシ化レゾルシノールーアセトン縮合物、部分エポキシ化ポリブタジエン、半乾性もしくは乾性脂肪酸エステルエポキシ化合物の一種以上のものが挙げられる。

【0029】具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の例としては、例えば、大日本インキ化学工業(株)製エピクロン840, 850, 855, 857, D-591, 860, 900, 1050, 1055, 2055, 3050, 4050, 4055, 7050, 7051, HM-091, HM-101などが挙げられる。オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の例としては、大日本インキ化学工業(株)製エピクロンN-660, N-665, N-667, N-670, N-673, N-680, N-690, N-695等が挙げられる。フェノールノボラック型エポキシ樹脂の例としては、例えば大日本インキ化学工業(株)製エピクロンN-740, N-770, N-775, N-865等が挙げられる。

【0030】本発明で用いるようなエポキシ化合物は1ヶのエポキシ基がカルボキシル基あるいは水酸基と反応することにより2級水酸基が発生し、この水酸基がさらに他のカルボキシル基と反応する。つまり1ヶのエポキシ基は2価の基として作用する。したがって、上記のエポキシ化合物の中でも樹脂の架橋密度が高まることから、一分子中に3個以上のエポキシ基を有する多価エポキシ化合物を1価のエポキシ化合物と併用することが好ましい。

【0031】不飽和二塩基酸としては、付加重合性の炭素一炭素二重結合を有するもので、例えばマレイン酸、

無水マレイン酸、スマール酸、テトラヒドロフタール酸、無水テトラヒドロフタール酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸等が挙げられる。

【0032】また、本発明におけるポリエステル樹脂は、少なくとも1価のエポキシ基を有するモノエポキシ化合物と二塩基酸とポリオールとを重縮合して得られるポリエステル樹脂であって、かつ、二塩基酸の一部又は全部に不飽和二塩基酸を含有するポリエステル樹脂である。

【0033】上記以外の二塩基酸成分の代表例としては、非付加重合性の二塩基酸があり、例えばオルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、無水フタール酸、コハク酸、アジピン酸、ショウ酸、マロン酸、セバシン酸等が挙げられる。

【0034】二価のアルコールとしては、例えばエチレングリコール、1,2プロピレングリコール、1,3プロピレングリコール、1,3ブチレングリコール、1,4ブチレングリコール、1,6ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ジプロピレングリコール、ジエチレングリコール、水添ビスフェノールA、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物等が挙げられる。

【0035】さらに、ポリエステル樹脂の原料として、例えば無水トリメリット酸、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの三官能化合物やピロメリット酸、無水ピロメリット酸、ペンタエリスリトール、ソルビトール、フェノールノボラックのエチレンオキサイド付加物、フェノールノボラックのプロピレンオキサイド付加物等の4価以上の多官能化合物を併用することもできる。

【0036】本発明におけるポリエステル樹脂は、1価のエポキシ化合物と、不飽和二塩基酸と、二価のアルコールを、必要に応じて非付加重合性の二塩基酸を含ませた上で反応させることにより得ることが出来る。通常は、不飽和二塩基酸の不飽和二重結合が解裂しない様に、分子内二重結合を含む前駆体のポリエステル樹脂を製造してから、この分子内二重結合を解裂させて重合し架橋せしめることにより架橋ポリエステル樹脂を得ることが出来る。

【0037】本発明における不飽和2塩基酸を原料として用いるポリエステル樹脂のポリエステル化の反応は、従来公知の重縮合反応法により任意に製造されるものである。例えば、エステル化触媒(ジブチル錫オキサイド、テトラブチルチタネート、パラトルエンスルホン酸等)の存在下やエステル交換触媒(鉛化合物、錫化合物、テトラブロピルチタネート等)の存在下に、ジカルボン酸メチルエステル等の低級アルキルエステル使用の

エステル交換反応、常圧脱水反応、溶液重縮合法、固相重縮合反応法等いずれの製造法にて実施しても良い。

【0038】このようにして得られたポリエステル樹脂は、更に、加熱又は重合開始剤の存在下に重合反応を行なわせる。加熱の場合は230～260℃の温度で3～15時間位行い、重合開始剤の存在下では130℃～250℃の温度で0.5～15時間位反応させる。

【0039】上記重合開始剤としては、例えばターシャリーブチルハイドロパーオキサイド、キュメンハイドロパーオキサイド、ジターシャリーブチルパーオキサイド、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキサイド、ターシャリーブチルクミルパーオキサイド等が挙げられる。重合開始剤の量としては、ポリエステル樹脂の0.01～5重量%、好ましくは0.02～2重量%の範囲である。

【0040】本発明のポリエステル樹脂の酸価としては、20mg KOH/g 以下であることが、トナーの耐湿性が良好となる点で好ましい。

【0041】本発明に用いられるポリエステル樹脂のガラス転移温度 (Tg) は55℃以上のものが好ましいが、なかでも、そのTgが55～85℃のものが特に好ましい。また、本発明に使用されるポリエステル樹脂の軟化点としては、90℃以上、なかでも、90℃～180℃の範囲のものが好ましい、より好ましくは、110℃～150℃の範囲である。軟化点が90℃未満の場合は、トナーが凝集現象を生じやすく、保存時や印字の際にトラブルになりやすく、180℃を越える場合には定着性が悪くなることが多い。

【0042】従って、最も好ましいのは、Tgが55～85℃で、かつ軟化点90℃～180℃の範囲のものである。

【0043】本発明で使用することのできる着色剤としては、周知のものがあげられる。黒の着色剤としては製法により分類されるファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック、等のカーボンブラックが、青系の着色剤としてはフタロシアニン系のC. I. Pigment Blue 15-3、インダンスロン系のC. I. Pigment Blue 60等が、赤系の着色剤としてはキナクリドン系のC. I. Pigment Red 122、アゾ系のC. I. Pigment Red 22、C. I. Pigment Red 48:1、C. I. Pigment Red 48:3、C. I. Pigment Red 57:1等が、黄系の着色剤としてはアゾ系のC. I. Pigment Yellow 12、C. I. Pigment Yellow 13、C. I. Pigment Yellow 14、C. I. Pigment Yellow 17、C. I. Pigment Yellow 97、C. I. Pigment Yellow 155、イソインドリノン系のC. I. Pigment

Yellow 110、ベンズイミダゾロン系のC.

I. Pigment Yellow 151、C. I. Pigment Yellow 154、C. I. Pigment Yellow 180、等がある。着色剤の含有量は、1重量部から20重量部の範囲内にある。これらの着色剤は1種又は2種以上の組み合わせで使用することができる。

【0044】本発明に用いられる帶電制御剤としては、公知慣用の正負いずれの帶電制御剤を用いることも出来るが、例えば正帶電制御剤としてニグロシン系染料、4級アンモニウム塩、4級アンモニウム塩及び/又はアミノ基を含有する樹脂、負帶電制御剤としてトリメチルエタン系染料、サリチル酸の金属錯塩、ベンジル酸の金属錯塩、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、金属錯塩アゾ系染料、アゾクロムコンプレックス等の重金属含有酸性染料、カリックスアレン型のフェノール系縮合物、環状ポリサッカライド、カルボキシル基及び/又はスルホニル基を含有する樹脂、等が必要に応じて用いられる。

【0045】本発明の着色樹脂粒子では、正帶電制御剤を含めるのがよい。これらの帶電制御剤はバインダー樹脂100重量部当たり0.5～5重量部用いる事が望ましい。

【0046】本発明における着色樹脂粒子は、トナーとして機能し、上記の様なポリエステル樹脂からなるバインダー樹脂、着色剤、帶電制御剤を必須成分として構成されるが、着色樹脂粒子には、その他の添加剤を含める様にしても良い。

【0047】更にヒートロール定着用途では、トナーのヒートロール付着汚れ(オフセット)によるトラブル防止を目的として、離型効果を高める助剤として、種々のワックス類が必要に応じて使用され、例えばカルナバワックス、モンタンワックス、ライスワックスの如き天然ワックス、高圧法ポリエチレン、ポリプロピレンの如きポリオレフィン系ワックスが使用出来る。

【0048】滑剤としては、例えば金属石鹼、ステアリン酸亜鉛等が、研磨剤としては、例えば酸化セリウム、炭化ケイ素等も使用できる。

【0049】本発明のトナーは、特定の製造方法によらず極めて一般的な製造方法に依って得る事ができるが、例えば樹脂と着色剤と帶電制御剤とを、樹脂の融点(軟化点)以上で溶融混練した後、粉碎し、分級することにより得ることが出来る。

【0050】具体的には例えば、上記の樹脂と着色剤と帶電制御剤とを必須成分として、2本ロール、3本ロール、加圧ニーダー、又は2軸押し出し機等の混練手段により混合する。この際、樹脂中に、着色剤等が均一に分散すればよく、その溶融混練の条件は特に限定されるものではないが、通常80～180℃で30秒～2時間である。着色剤は樹脂中に均一に分散するようにあらかじ

めフラッシング処理、あるいは樹脂と高濃度で溶融混練したマスターバッチを用いても良い。

【0051】次いで、それを冷却後、ジェットミル等の粉碎機で微粉碎し、風力分級機等により分級するという方法が挙げられる。

【0052】トナー母体を構成する粒子の平均粒径は、特に制限されないが、通常5～15μmとなる様に調整される。

【0053】通常、この様にして得られたトナー母体に対しては、外添剤が、例えばヘンシェルミキサー等の混合機を用いて混合される。

【0054】外添剤は、例えばトナーの流動性向上、帶電特性改良などトナー母体の表面改質のために用いられるもので、二酸化珪素、酸化チタン、アルミニウム等の無機微粉体及びそれらをシリコーンオイルなどの疎水化処理剤で表面処理したもの、樹脂微粉体等が用いられる。

【0055】シリカとしては、二酸化珪素のうちで疎水性等を有するものが挙げられ、二酸化珪素を各種のポリオルガノシロキサンやシランカップリング剤等で表面処理したものが挙げられる。例えば、次のような商品名で市販されているものがある。

【0056】AEROSIL R972, R974, R202, R805, R812, RX200, RY200、R809, RX50 [日本エロジル(株)]  
WACKER HDK H2000, H2050EP  
[ワッカーケミカルズイーストアジア(株)]

Nipsil SS-10, SS-15, SS-20, SS-50, SS-60, SS-100, SS-50B, SS-50F, SS-10F, SS-40, SS-70, SS-72F、[日本シリカ工業(株)]

【0057】このシリカは、異なる平均粒子径の2種以上を併用するのが好ましい場合が多い。また、シリカの使用割合はトナー母体に対して、通常0.05～5重量%、好ましくは0.1～3重量%である。

【0058】本発明の静電荷像現像剤は、着色樹脂粒子を含むトナーと、磁性キャリアとからなる。

【0059】本発明に用いられる磁性キャリアは通常の二成分現像方式に用いられる鉄粉キャリア、マグネタイトキャリア、フェライトキャリアが使用できるが、中でも真比重が低く、高抵抗であり、環境安定性に優れ、球形にし易いため流動性が良好なフェライト、またはマグネタイトキャリアが好適に用いられる。キャリアの形状は球形、不定形等、特に差し支えなく使用できる。平均粒径は一般的には10～500μmであるが、高解像度画像を印刷するためには30～80μmが好ましい。

【0060】また、これらのキャリアを樹脂で被覆したコーティングキャリアも好適に使用でき、被覆樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩

化ビニル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルエーテルポリビニルケトン、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、スチレン/アクリル共重合体、オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコン樹脂あるいはその変性品、フッ素樹脂、(メタ)アクリル樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、フェノール樹脂、アミノ樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、アミド樹脂、エポキシ樹脂等が使用できる。これらの中でも、特にシリコン樹脂、フッ素樹脂、(メタ)アクリル樹脂が帶電安定性、被覆強度等に優れ、より好適に使用し得る。つまり本発明では、磁性キャリアが、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、(メタ)アクリル樹脂から選ばれる1種以上の樹脂で被覆された樹脂被覆磁性キャリアであることが好ましい。

【0061】キャリア芯材表面への樹脂の被覆方法は特に手段を選ぶものではないが、被覆樹脂の溶液中に浸漬する浸漬法、被覆樹脂溶液をキャリア芯材表面へ噴霧するスプレー法、あるいはキャリアを流動エアーにより浮遊させた状態で噴霧する流動床法、ニーダーコーター中でキャリア芯材と被覆樹脂溶液を混合し、溶剤を除去するニーダーコーター法などが挙げられる。

【0062】被覆樹脂溶液中に使用される溶剤は被覆樹脂を溶解するものであれば特に限定されるものではないが、例えば、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等が使用できる。キャリア表面への被覆層の厚さは、通常0.1～3.0μmである。

【0063】着色樹脂粒子を含むトナーと、樹脂被覆磁性キャリアとの重量割合は特に制限されるものではないが、通常キャリア100重量部当たり、トナー0.5～5重量部である。

【0064】

【発明の実施形態】

【0065】1. 少なくとも、バインダー樹脂と着色剤と帶電制御剤とを含有してなる着色樹脂粒子及び磁性キャリアからなる静電荷像現像剤であって、前記バインダー樹脂として、1価のエポキシ化合物と不飽和2塩基酸とを原料として含むポリエステル樹脂を加熱又は重合開始剤の存在下で更に重合せしめてなるポリエステル樹脂を含むことを特徴とする静電荷像現像剤。

【0066】2. 前記ポリエステル樹脂のガラス転移温度が55℃～85℃で、かつ軟化点が90℃～180℃であることを特徴とする上記1記載の静電荷像現像剤。

【0067】3. 帯電制御剤が、正帯電制御剤である上記1、または2記載の静電荷像現像剤。

【0068】4. 磁性キャリアが、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、(メタ)アクリル樹脂から選ばれる1種以上の樹脂で被覆された樹脂被覆磁性キャリアである上記1、2または3記載の静電荷像現像剤。

## 【0069】

【実施例】以下、実施例及び比較例を用いて、本発明を更に詳細に説明する。なお、以下において、組成表内の数値は『重量部』を表わす。最初にトナーを調製するにあたって用いたバインダー樹脂の合成例を下記に示す。

【0070】(樹脂合成例1) ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン956重量部、カージュラE(シェルジャパン製品、アルキルグリシジルエステル)150重量部、テレフタル酸448重量部、無水マレイン酸29重量部、ジブチル錫オキサイド1.6重量部をガラス製2リットルの四ツ口フ拉斯コに入れ、窒素気流下にて徐々に昇温し、240°Cで10時間反応させた。このポリエステル樹脂は酸価10で数

12  
\* 平均分子量は4300であった。

【0071】更に、この樹脂を180°Cに降温し、ジターシャリーブチルパーオキサイド5重量部を添加し30分攪拌後、温度を240°Cに昇温し、3時間攪拌して更に重合せしめてトナー用樹脂を得た。得られた樹脂は、常温固体で、酸価4、DSC測定法ガラス転移温度64°C、軟化点(環球法)130°Cであった。又、分子量分布を測定した結果は、 $M_w = 123000$ 、 $M_n = 4400$ 、 $M_w/M_n = 28$ であった。

10 【0072】上記樹脂合成例1に準じた方法で、表1に示した配合により、バインダー樹脂を合成した。

## 【0073】

【表1】表1. 合成例一覧表

合成例	1	2	3	4	5
モノエポキシ化合物	カージュラE 150重量部	カージュラE 300重量部	カージュラE 150重量部	BGE 20重量部	BGE 39重量部
				E-850 54重量部	
アルコール成分	BPA-PO 956重量部	BPA-EO 829重量部	BPA-PO 531重量部	EG 56重量部	NPG 281重量部
				BPA-EO 488重量部	TMP 218重量部
酸成分	TPA 448重量部	TPA 398重量部	TPA 448重量部	IPA 349重量部	TPA 423重量部
	MA 29重量部	FA 69重量部	MA 29重量部	MA 88重量部	FA 52重量部
重合開始剤	シターシャリーブチルパーオキサイド 5重量部	シターシャリーブチルパーオキシ 8重量部	シターシャリーキュメソハイド 5重量部	シタミルパーオキサイド 4重量部	
	ヘンソエート 2重量部		ヘンソエート 2重量部		

【0074】表中の略号は次の通りである。

BPA-PO: ビスフェノールAプロピレンオキサイド2.2モル付加物。

BPA-EO: ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物。

E-850: 大日本インキ化学工業(株)製ビスフェノールA型エポキシ樹脂

BGE: ブチルグリシジルエーテル

13

14

カージュラE : シエルジャパン(株) 製のアルキルグリシジルエステル  
 NPG : ネオペンチルグリコール  
 EG : エチレングリコール  
 TPA : テレフタル酸  
 IPA : イソフタル酸  
 MA : 無水マレイン酸  
 FA : フマール酸  
 TMP : トリメチロールプロパン

【0075】

\* \* 【表2】表1(つづき)

合成例	1	2	3	4	5
ポリエステル Mn	4300	5000	5200	4400	4150
バインダー 樹脂					
軟化点 0°C	1 3	1 4	1 4	1 2	1 2
Tg 4°C		66°C	6 9°C	5 8°C	6 3°C
Mw	123000	223600	280000	47200	71400
Mn	4400	5200	5600	4600	4200
Mw/Mn	28	43	50	10	17

【0076】(比較合成例1) 無水マレイン酸のかわりに、それと同モルの無水フタル酸を使用した以外は合成例1と全く同様にしてバインダー樹脂を合成した。得られた樹脂は、酸価5、ガラス転移温度63°C、軟化点113°Cで、Mw=13760、Mn=4300、Mw/Mn=3.2であった。

【0077】(比較合成例2) カージュラEを使用せずに、その当モル分だけポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパ-40ンを増やした以外は合成例1と全く同様にしてバインダ※

※一樹脂を合成した。得られた樹脂は、酸価4、ガラス転移温度65°C、軟化点132°Cで、Mw=13760、Mn=4300、Mw/Mn=3.2であった。

【0078】(比較合成例3) ブチルグリシジルエーテルを使用せずに、その当モル分だけエチレングリコールを増やした以外は合成例4と全く同様にしてバインダー樹脂を合成した。得られた樹脂は、酸価6、ガラス転移温度58°C、軟化点120°Cで、Mw=52000、Mn=4300、Mw/Mn=1.2であった。

【0079】

(実施例1)

&lt;トナーの製造&gt;

- ・合成例1の樹脂 91重量部
- ・カーボンブラック
- ・プラックパールズ460(キャット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク製) 5重量部
- ・帯電制御剤(正帯電制御剤)
- ・ポントロンN-04(オリエント化学工業(株)製) 2重量部
- ・ワックス
- ・ビスコール550P(三洋化成工業(株)製) 2重量部

をヘンシェルミキサーで混合し、2軸混練機で混練する。このようにして得た混練物を粉碎、分級してトナー\*

- ・上記トナー原体A'
- ・シリカHDK3050E.P. (クラリアントジャパン(株))

をヘンシェルミキサーで混合の後、篩いかけをして、トナーA"を得た。

※

## &lt;現像剤の調整&gt;

- ・上記トナーA"
- ・キャリア (シリコン樹脂被覆フェライトキャリア)

を混合攪拌して現像剤Aを調整した。

【0082】(実施例2) 実施例1における合成例1の樹脂の代わりに、合成例2の樹脂を用いた以外は、実施例1と同様にして現像剤Bを得た。

【0083】(実施例3) 実施例1における合成例1の樹脂の代わりに、合成例3の樹脂を用いた以外は、実施例1と同様にして現像剤Cを得た。

【0084】(実施例4) 実施例1における合成例1の樹脂の代わりに、合成例4の樹脂を用いた以外は、実施例1と同様にして現像剤Dを得た。

【0085】(実施例3) 実施例1における合成例1の樹脂の代わりに、合成例5の樹脂を用いた以外は、実施例1と同様にして現像剤Eを得た。

【0086】(比較例1) 実施例1において、バインダー樹脂として合成例1の樹脂の代わりに、比較合成例1の樹脂を用いた以外は、実施例1と同様にしてトナーを製造し、比較用トナー1を得た。

【0087】(比較例2) 実施例1において、バインダー樹脂として合成例1の樹脂の代わりに、比較合成例2の樹脂を用いた以外は、実施例1と同様にしてトナーを製造し、比較用トナー2を得た。

【0088】(比較例3) 実施例1において、バインダー樹脂として合成例1の樹脂の代わりに、比較合成例3の樹脂を用いた以外は、実施例1と同様にしてトナーを製造し、比較用トナー3を得た。

【0089】上記実施例及び比較例で得られた現像剤について、定着開始温度、ホットオフセット開始温度、印刷テストを以下の通り行った。

【0090】(ヒートロール定着・オフセット性能評価) 市販複写機改造機にてA-4紙サイズの未定着画像サンプルを作成し、下記仕様のヒートロール定着ユニットを用いて、定着開始温度、およびオフセット現象の有

\*原体A'を得た。  
【0080】

100重量部  
1重量部

※【0081】

※

5重量部  
95重量部

10 無を確認した。

【0091】

ロール材質

上:四弗化エチレン

下:HTVシリコン

ロール形状

径:50mm

長さ:370mm

上ロール荷重

: 15kg

上/下ロールニップ幅 : 8mm

紙送り速度

: 300mm/sec

【0092】定着強度は次式で計算される画像濃度残存比率で判定した。画像濃度はマクベス画像濃度計RD-918にて測定した。

【0093】画像濃度残存比率=堅牢度試験後画像濃度/同左試験前画像濃度

ここで、堅牢度試験後画像濃度とは、学振型摩擦堅牢度試験機(荷重:200g, 擦り操作:5ストローク)を用いて測定した。

【0094】定着強度としては、残存比率80%以上で実用上問題ないレベルとし、その最低温度を定着開始温度とした。オフセット開始温度は定着画像サンプルを観察し、目視にてオフセット現象が認められる温度とした。

【0095】(印刷テスト) 市販のレーザービームプリンター(セレン感光体搭載)を用いて連続プリントによる印字品質を評価すると共に、現像剤の帶電量を測定した。なお、帶電量はプローオフ帶電量測定機で測定した。画像濃度はマクベス濃度計RD-918で測定、地汚れは白地部濃度からプリント前白紙濃度を差し引いて求めた。

【0096】以上の評価結果を表2に示す。

【0097】

40 【表3】表2. 評価結果

実施例	定着開始温度°C	オフセット開始温度°C	印刷テスト	初期	10kP	20kP	30kP	40kP	50kP
1	125	230	帶電量	17	18	17	17	16	17
			画像濃度	1.4	1.5	1.4	1.4	1.4	1.4
			地汚れ	○	○	○	○	○	○
2	130	235	帶電量	17	18	17	16	17	17
			画像濃度	1.4	1.5	1.4	1.4	1.4	1.4
			地汚れ	○	○	○	○	○	○

【表4】表2. 評価結果

実施例	定着開始温度°C	オフセット開始温度°C	印刷テスト	初期	10kP	20kP	30kP	40kP	50kP
3	130	240	帶電量	18	18	17	17	17	17
			画像濃度	1.5	1.4	1.5	1.4	1.4	1.4
			地汚れ	○	○	○	○	○	○
4	125	220	帶電量	17	17	18	17	16	16
			画像濃度	1.4	1.5	1.5	1.4	1.3	1.3
			地汚れ	○	○	○	○	○	○
5	130	225	帶電量	17	17	16	17	16	16
			画像濃度	1.5	1.4	1.3	1.4	1.3	1.3
			地汚れ	○	○	○	○	○	○

【0098】

\* \* 【表5】表2(つづき) 評価結果

比較例	定着開始温度°C	オフセット開始温度°C	印刷テスト	初期	10kP	20kP	30kP	40kP	50kP
1	125	190	帶電量	17	16	15	14	10	10
			画像濃度	1.4	1.4	1.2	1.2	1.1	1.1
			地汚れ	○	○	△	×	×	×
2	130	230	帶電量	17	17	15	15	12	10
			画像濃度	1.4	1.4	1.3	1.2	1.2	1.1
			地汚れ	○	○	○	△	×	×
3	130	220	帶電量	17	16	16	15	12	11
			画像濃度	1.5	1.4	1.4	1.3	1.2	1.1
			地汚れ	○	○	○	○	△	×

【0099】表中の表示は次の通り。

\*「帶電量」;  $\mu\text{C/g}$ 

\*「地汚れ評価」○: 0.01未満、△: 0.01~0.03未満、

×: 0.03以上

【0100】表2から明らかな通り、本発明によるポリエステル樹脂を用いた現像剤では、不飽和二塩基酸を含まない比較例1の現像剤と比較して高温での耐オフセット性が優れている。また、比較例1、及びモノエポキシ化合物を含まない比較例2、比較例3の現像剤と比較して連続印刷テストにおける帶電性能に優れ、地汚れが無く十分な画像濃度の印刷が可能であった。比較例1、及び比較例2の現像剤では50kP印刷後にスペントキャリアの発生が認められた。特に比較例2及び比較例3の※

30※キャリア表面にはワックス成分の付着が多く認められた。

【0101】

【発明の効果】本発明の静電荷像現像剤は、着色樹脂粒子の前記バイオレット樹脂として、1価のエポキシ化合物と不飽和2塩基酸とを原料として含むポリエステル樹脂を加熱又は重合開始剤の存在下で更に重合せしめてなるポリエステル樹脂を含むので、それと磁性キャリアとを組み合わせた現像剤では、高温領域での耐オフセット性に優れ、同時に現像装置内でのキャリアとの摩擦に耐え、スペントキャリアを発生することなく高濃度の高品位画像の連続印刷が可能となる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード(参考)

G 03 G 9/10

352

354

(72) 発明者 島根 義憲  
千葉県市川市鬼高3-12-18-415  
(72) 発明者 菅原 良三  
千葉県袖ヶ浦市福王台2-16-7

F ターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AB06 BA06 CA02  
CA07 CA08 CA11 CA12 DA03  
DA06 DA10 EA03 FA02 FB02